

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-297076
(43)Date of publication of application : 21.10.1992

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
H05B 33/14

(21)Application number : 03-118599

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 23.05.1991

(72)Inventor : EKUSA TAKASHI

(30)Priority

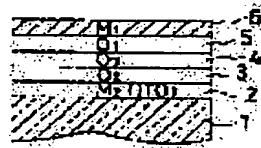
Priority number : 03 11153 Priority date : 31.01.1991 Priority country : JP

(54) ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high intensity EL element using an organic film laminated structure.

CONSTITUTION: An EL element is formed of opposed first and second electrodes 6, 2 and a plurality of organic films 5, 4, 3 containing a light emitting layer interposed between the electrodes. The film 5 in contact with the electrode 6 is doped with doner impurities, and the film 3 in contact with the electrode 2 is doped with acceptor impurities. The third film 4 interposed between the film 5 and the film 3 is a light emitting layer, a material having a band gap narrower than that of the films 5, 3, is selected, and carrier is confined by the material. The film 4 of the light emitting layer is not doped with impurities.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特開平4-297076

(43)公開日 平成4年(1992)10月21日

(51) Int.Cl.⁵
 H 01 L 33/00
 H 05 B 33/14

識別記号 庁内整理番号
 A 8934-4M
 8815-3K

F I.

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平3-118599
 (22)出願日 平成3年(1991)5月23日
 (31)優先権主張番号 特願平3-11153
 (32)優先日 平3(1991)1月31日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

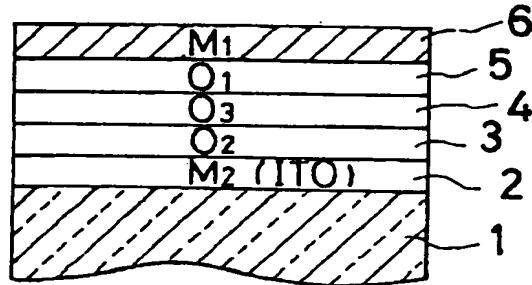
(71)出願人 000003078
 株式会社東芝
 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
 (72)発明者 江草 俊
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
 (74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 有機EL素子

(57)【要約】

【目的】有機膜積層構造を用いた高輝度EL素子を提供することを目的とする。

【構成】相対向する第1の電極6および第2の電極2と、これらの電極間に挟まれた発光層を含む複数の有機膜5、4、3によりEL素子が構成される。第1の電極6に接する第1の有機膜5にはドナー性不純物が、第2の電極2に接する第2の有機膜3にはアクセプタ不純物がドープされる。第1の有機膜5と第2の有機膜3に挟まれた第3の有機膜4が発光層であり、バンドギャップが第1の有機膜5、第2の有機膜3のそれより狭い材料が選ばれ、これによりキャリア閉込めがなされる。発光層である第3の有機膜4には不純物はドープされない。



【特許請求の範囲】

【請求項1】相対向する第1の電極および第2の電極と、前記第1の電極に接して設けられた、ドナー性不純物がドープされた第1の有機膜と、前記第2の電極に接して設けられた、アクセプタ性不純物がドープされた第2の有機膜と、前記第1、第2の有機膜に挟まれて発光層となる、第1、第2の有機膜よりバンドギャップが狭く、不純物がドープされていない第3の有機膜と、を備えたことを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】発光層としての第1の有機膜と、この第1の有機膜との間で障壁接合を形成するアクセプタ不純物がドープされた第2の有機膜との積層体と、前記積層体の第1の有機膜側に形成された電子注入用の第1の電極と、前記積層体の第2の有機膜側に形成された正孔注入用の第2の電極と、を備えたことを特徴とする有機EL素子。

【請求項3】ドナー性不純物がドープされた第1の有機膜と、この第1の有機膜との間で障壁接合を形成する、発光層としての第2の有機膜との積層体と、前記積層体の第1の有機膜側に形成された電子注入用の第1の電極と、前記積層体の第2の有機膜側に形成された正孔注入用の第2の電極と、を備えたことを特徴とする有機EL素子。

【請求項4】相対向する第1および第2の電極と、前記第1の電極に接して設けられた第1の有機膜と、前記第2の電極に接して設けられた第2の有機膜と、前記第1の有機膜と第2の有機膜の間に、第1の有機膜に接して設けられて伝導帯下端の真空準位からのエネルギー差が第1の有機膜より大きい第3の有機膜、および第2の有機膜に接して設けられて価電子帯上端の真空準位からのエネルギー差が第2の有機膜より小さい第4の有機膜の積層構造とを備え、零バイアス状態で前記第3、第4の有機膜の間で電荷移動錯体からなる電気二重層が形成され、前記第2の電極に前記第1の電極に対して正の電圧を印加したときに前記第1の電極から前記第1の有機膜に電子が、前記第2の電極から前記第2の有機膜に正孔がそれぞれ注入され、これら電子・正孔のうち電子が前記第3および第4の有機膜を介して前記第2の有機膜にトンネル注入されて前記第2の有機膜内で発光再結合するか、または正孔が前記第4および第3の有機膜を介して前記第1の有機膜にトンネル注入されて前記第1の有機膜内で発光再結合する、ことを特徴とする有機EL素子。

【請求項5】相対向する第1および第2の電極と、前記第1の電極に接して設けられた第1の有機膜と、前記第2の電極に接して設けられた第2の有機膜と、前記第1の有機膜と第2の有機膜の間に設けられ、伝導帯下端の真空準位からのエネルギー差が前記第1の有機膜より大きく、零バイアス状態で前記第2の有機膜との間で電荷移動錯体からなる電気二重層を形成するか、または価電

子帯上端の真空準位からのエネルギー差が前記第2の有機膜より小さく、零バイアス状態で前記第1の有機膜との間で電荷移動錯体からなる電気二重層を形成する第3の有機膜とを備え、前記第2の電極に前記第1の電極に対して正の電圧を印加したときに、前記第1の電極から第1の有機膜に電子が、前記第2の電極から第2の有機膜に正孔がそれぞれ注入され、これらの電子・正孔のうち電子が前記第3の有機膜を介して前記第2の有機膜にトンネル注入されて前記第2の有機膜内で発光再結合するか、または正孔が前記第3の有機膜を介して前記第1の有機膜にトンネル注入されて前記第1の有機膜内で発光再結合することを特徴とする有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【発明の目的】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機色素を含む有機膜を用いた発光素子(EL素子)に係り、特に複数の有機膜の組合せにより高輝度の発光を可能とした、有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、表示素子や照明素子等として用いられる有機EL素子の研究開発が盛んに行われている。例えば、九州大学の斎藤省吾は、金属電極／芳香族色素／ポリチオフェン／透明電極を用いた有機膜2層構造のEL素子を報告している(J. J. Appl. Phys. 55, L773, 1986)。ここでは、有機膜の膜厚が1μm以上あり、印加電圧も100Vと大きい。また、コダック社のC. W. Tang等は、Mg·Ag/Alq3／ジアミン／ITOという有機膜2層構造のEL素子を報告している(App. I. Phys. Lett., 51, p913, 1987)。この報告によれば、有機膜の膜厚を100nm以下にすることによって、印加電圧10V以下で駆動して実用上十分な輝度を示すEL素子が得られている。これらのEL素子は、電子注入性的な色素と正孔注入性的な色素とを組合わせて有機2層構造とすることを基本とし、有機膜をできるだけ薄くすること、電子注入側の金属電極として仕事関数の小さい材料を選ぶこと、真空蒸着法或いは昇華法によって有機膜を形成する際に電気的欠陥が発生しないような有機材料を選択すること、等を主要な特徴としている。九州大学の斎藤省吾は更に、電子注入層／発光層／正孔注入層という有機3層構造素子を提案している。この構造では、発光層に高いフォトルミネセンスを示す色素を選ぶことによって高輝度発光が得られることを示した(J. J. Appl. Phys., 57, L269, 1988)。

【0003】その他これまでに、各種の有機膜の組合せによる発光素子構造、単層の有機膜であっても、発光剤と正孔注入剤を混合することによってある程度の発光が認められること、発光体であるAlq3の特性劣化に関する研究等が次々に報告されており、また同様の特許出願が多くなされている。

【0004】有機EL素子は、発光輝度についてはほぼ実用段階まできている。しかし発光効率や素子寿命、素子作成プロセス等はまだまだ技術的に未解決の問題が多い。発光効率は現状では良好で1%，通常0.1%程度である。発光効率が低いことは発光に寄与しない電流が電極間に流れることを意味する。この電流はジュール熱を発生するから素子寿命を低下させる大きな原因となる。したがって有機EL素子を実用化するためには、発光効率を少なくとも数%から10%程度まで高めることが望まれる。

【0005】有機EL素子における各有機膜は通常それぞれ単一の色素からなる。これらの色素は、可視域から紫外域に吸収端をもつから、そのバンドギャップは1.5 eV以上あり、室温において各有機膜内部にはキャリアはほとんどない。したがって有機膜には金属電極からキャリアが供給される。また有機色素中を移動するキャリアの易動度は一般に小さい。これらの理由から、有機色素膜の電気抵抗は非常に高い。例えば、Tang等の素子では、10Vの印加電圧で10~100mA/cm²の電流が流れている。このとき有機膜の抵抗は10²~10³ Ω/cm²となる。有機膜の膜厚は0.2μmであるから、有機膜の抵抗率は5×10⁶~10⁷ Ω·cmと非常に高いものとなる。この有機膜の高抵抗特性は、素子の電圧降下とジュール熱発生の原因となり、さらにこれが発光効率の低下や寿命の低下をもたらす。

【0006】有機EL素子の発光効率を高めるためには、素子構造の最適化と、用いる材料の電気的性質の最適化が必要である。これまでのところ、有機材料の性質に関しては、電子（正孔）輸送性、電子（正孔）注入性、電子供与性、電子受容性、発光性といった定性的な定義しかなされておらず、これでは素子条件が十分規定されているとはいえない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上のようにこれまで提案されている有機EL素子は、素子構造や用いる材料の電気的特性が最適化がなされておらず、十分高効率の発光が得られないという問題があった。

【0008】本発明の目的は、複数の有機膜の積層構造と金属電極の組合せに関して、電気的特性の最適化により、高効率の発光を可能とした有機EL素子を提供することにある。

【発明の構成】

【0009】

【課題を解決するための手段】有機膜は一種の半導体とみなせるので、有機膜を積層した素子においては各層の接合面における電気的特性が素子特性を支配する。すなわち金属電極の仕事関数と、各有機膜の伝導帯レベル、フェルミレベルおよび価電子帯レベルを考えたときに、各接合面でそれぞれのエネルギーレベルがどの様な関係にあるかが重要になる。本発明はこの様な観点から、半

導体モデルを用いて高効率のEL素子構造を提案する。すなわち本発明に係るEL素子は、第1および第2の電極間に発光層を含む複数の有機膜の積層体を挟んだ構造を基本とする。

【0010】本発明の第1のEL素子は、この様な基本構造において、第1の電極に接する第1の有機膜と、第2の電極に接する第2の有機膜の間に、バンドギャップが第1および第2の有機膜のそれより小さく設定された第3の有機膜が挟まれた有機膜三層構造とする。第1の有機膜および第2の有機膜には、不純物がドープされる。すなわち第1の有機膜にはドナー性の不純物がドープされ、第2の有機膜にはアクセプタ性の不純物がドープされる。不純物濃度は、10¹⁴~10²⁰/cm³、好ましくは、10¹⁷~10¹⁹/cm³とする。不純物濃度がこれより高いと、有機膜において新たな光学吸収が現れて透光性が損なわれ、不純物濃度がこれより低いと有機膜の電気抵抗が非常に高くなるからである。発光層となる第3の有機膜には不純物はドープしない。

【0011】第1のEL素子の上述した条件をより具体的に説明すれば、次の通りである。第1、第2の電極の仕事関数をそれぞれE_{v1}、E_{v2}とし、第1の電極側にある第1の有機膜の伝導帯下端の真空準位からのエネルギー差（以下これを単に伝導帯レベルと呼ぶ）、フェルミレベルの真空準位からのエネルギー差（以下これを単にフェルミレベルと呼ぶ）、および価電子帯上端の真空準位からのエネルギー差（以下これを単に価電子帯レベルと呼ぶ）をそれぞれE_{c1}、E_{c2}およびE_{v1}とし、第2の電極側にある第2の有機膜の伝導帯レベル、フェルミレベルおよび価電子帯レベルをそれぞれE_{c2}、E_{v2}およびE_{v2}としたとき、

$$E_{v1} - E_{c1} \leq 0.5 \text{ [eV]} \quad \dots(1)$$

$$E_{v2} - E_{c2} \leq 0.5 \text{ [eV]} \quad \dots(2)$$

$$E_{c1} > E_{c2} \quad \dots(3)$$

$$E_{v1} > E_{v2} \quad \dots(4)$$

を満たし、かつ

$$E_{c1} > E_{v2} \quad \dots(5)$$

$$E_{v1} > E_{c2} \quad \dots(6)$$

を満たすように、材料が選択される。さらに好ましくは、E_{v1} < E_{c1}、E_{v2} < E_{c2}とする。また第1の有機膜にドープするドナー性不純物は、そのイオン化エネルギーをI_dとして、

$$I_d - E_{c1} \leq 1 \text{ [eV]} \quad \dots(7)$$

を満たすようにする。より好ましくは、

$$I_d - E_{c1} \leq 0.5 \text{ [eV]} \quad \dots(8)$$

とする。この不純物ドープにより、第1の有機膜のフェルミレベルE_{f1}は伝導帯レベルE_{c1}に近付くが、(1)~(6)式の関係はなお満たされている。第2の有機膜にドープするアクセプタ性不純物は、その電子親和力をE_aとして、

$$E_{v2} - E_a \leq 1 \text{ [eV]} \quad \dots(9)$$

を満たすようにする。より好ましくは、

$$E_{v2} - E_1 \leq 0.5 \text{ [eV]} \quad \cdots (10)$$

とする。この不純物ドープにより、第2の有機膜のフェルミレベル E_f は価電子帯レベル E_{v2} に近付くが、(1)～(6)式の関係はなお満たされている。

【0012】本発明の第2、第3のEL素子は、上述した基本構造において、電子および正孔に対して障壁接合を構成する第1の有機膜と第2の有機膜の二層積層構造と、この積層構造を挟んで第1の有機膜側に設けられた電子注入用の第1の電極および第2の有機膜側に設けられた正孔注入用の第2の電極を有する。この様な構成として、第1の有機膜を発光層とする場合には、第2の有機膜にアクセプタ性の不純物がドープされ(第2のEL素子)、第2の有機膜を発光層とする場合には第1の有機膜にドナー性の不純物がドープされる(第3のEL素子)。そして第1、第2の電極間に第2の電極側が正となるバイアスを与えたとき、第1の電極から第1の有機膜に注入された電子および第2の電極から第2の有機膜に注入された正孔は、障壁接合の界面に蓄積される。これらの蓄積された電子、正孔は、バイアス電圧が所定値を越えると、それぞれ第2の有機膜、第1の有機膜にトンネル注入され、発光再結合する。第2、第3のEL素子の条件をより具体的に説明すれば、次の通りである。

まず、第1のEL素子の場合と同様に、

$$E_{v1} - E_{c1} \leq 0.5 \text{ [eV]} \quad \cdots (11)$$

$$E_{v2} - E_{c2} \leq 0.5 \text{ [eV]} \quad \cdots (12)$$

$$E_{c1} > E_{c2} \quad \cdots (13)$$

$$E_{v1} > E_{v2} \quad \cdots (14)$$

を満たし、さらに好ましくは

$$E_{v1} < E_1 \quad \cdots (15)$$

$$E_2 < E_{v2} \quad \cdots (16)$$

を満たす材料が選ばれる。そして、第2の有機膜が発光層である場合、

$$E_{c1} - E_{c2} < E_{v1} - E_{v2} \quad \cdots (17)$$

を満たし、第1の有機膜が発光層である場合、

$$E_{c1} - E_{c2} > E_{v1} - E_{v2} \quad \cdots (18)$$

【0013】を満たす材料が選ばれる。第2の有機膜にアクセプタ性の不純物をドープする場合、或いは第1の有機膜にドナー性の不純物をドープする場合は、上の式(7)～(10)を満たすようにする。

【0014】なお本発明において、有機膜にドープするドナー性不純物としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Al、Ag、Cu、In等の無機材料、NH₃、アニリン類、フェニレンジアミン類、ベンジチニン類、トリフェニルアミン類、TTF類等の有機材料がある。またアクセプタ性不純物としては、Au、Pt、W、Ir、POCl₃、AsF₅、Cl₂、Br₂、I₂等の無機材料、TCNQ、TCNQF₄、クルラニル、ブロマニル、DDQ、TNF、DNF、TCNE、HCN B等の有機材料がある。

【0015】本発明の第4、第5のEL素子は、相対向する電子注入用の第1の電極と正孔注入用の第2の電極の間に、第1の電極に接して第1の電極から電子が注入されやすい第1の有機膜、第2の電極に接して第2の電極から正孔が注入されやすい第2の有機膜が設けられ、さらにこれら第1、第2の有機膜の間に、零バイアス状態で電荷移動錯体からなる電気二重層が形成されるような単分子層から10分子層の薄い有機膜(0.5～5nm程度)が少なくとも一層挟まれる。この薄い有機膜を0.5～5nmとするのは、0.5nm未満の有機膜の成膜法がない一方で、5nmを越えるとこの様な有機膜を介してキャリアをトンネル注入することが困難になるからである。第1、第2の有機膜は、前述の第1、第2、第3のEL素子と同様に、直接接合したときに電子および正孔に対して障壁接合が形成されるような材料が選ばれる。第2の電極に第1の電極に対して正の電圧が印加されると、電子および正孔がそれぞれ、電気二重層を通して第1および第2の有機膜にトンネル注入されて、第1および第2の有機膜内で発光再結合する。

【0016】第4、第5のEL素子の条件をより具体的に説明すれば、第2、第3のEL素子の場合と同様に、上記式(11)～(14)の条件を満たし、さらに好ましくは式(15)、(16)を満たす材料が選ばれる。また第1の有機膜と第2の有機膜に挟まれる有機膜は、その伝導帯レベル、価電子帯レベルをそれぞれ、 E_{c3} 、 E_{v3} としたとき、

$$E_{c1} < E_{c3} \quad \cdots (19)$$

を満たす有機膜、または

$$E_{v1} < E_{v3} \quad \cdots (20)$$

【0017】を満たす有機膜の少なくとも一方である。そして式(19)を満たす有機膜を挟んだときはこれと第2の有機膜との間で、式(20)を満たす有機膜を挟んだときはこれと第1の有機膜との間で、また式(19)を満たす有機膜と式(20)を満たす有機膜の両方を挟んだときはこれら二層の有機膜の間で、それぞれ電荷移動錯体からなる電気二重層を形成する。

【0018】

【作用】三層の有機膜構造を持つ本発明の第1のEL素子では、発光層としてのバンドギャップの狭い第3の有機膜が第1、第2の有機膜に挟まれている。したがって、第1、第2の電極間に所定のバイアスを印加したとき、第1、第2の有機膜から第3の有機膜に注入されるキャリアは、第3の有機膜内に閉じ込められる。このキャリア閉じ込めによって、発光層内で効率の良い発光再結合が生じる。また、第1、第2の有機膜はそれぞれ、不純物ドープによって比較的低抵抗のn型、p型半導体となり、したがって低い駆動電圧で効率の良い発光が可能である。

【0019】具体的に第1のEL素子において上述した条件式を満たす材料を選択すれば、第1の電極と第1の

7
有機膜の間は第1の電極から第1の有機膜に電子が注入され易い接合となり（条件式(1)）、第2の電極と第2の有機膜の間は第2の電極から第2の有機膜に正孔が注入され易い接合となる（条件式(2)）。したがって第1、第2の電極間に第2の電極側が正となるバイアス電圧を印加すると、第1の電極から第1の有機膜に電子が注入され、第2の電極から第2の有機膜に正孔が注入される。そして条件式(3)によって第2の有機膜は第1の有機膜からの電子に対して障壁となり、条件式(4)によって第1の有機膜は第2の有機膜からの正孔に対して障壁となり、条件式(5)（6）によって第3の有機膜に電子、正孔が閉じ込められる。これにより、高効率の発光が可能となる。

【0020】本発明の第2、第3、第4、第5のEL素子では、上述した条件式を満す材料を選択することによって、第1の電極と第1の有機膜の間は第1の電極から第1の有機膜に電子が注入され易い接合となり（条件式(11)）、第2の電極と第2の有機膜の間は第2の電極から第2の有機膜に正孔が注入される易い接合となる（条件式(12)）。第1の有機膜と第2の有機膜の接合界面には、第1の有機膜から第2の有機膜に流れようとする電子に対する障壁が形成され（条件式(13)）、第2の有機膜から第1の有機膜に流れようとする正孔に対して障壁が形成される（条件式(14)）。

【0021】したがってこのEL素子の第1、第2の電極間に第2の電極側が正となるバイアス電圧を印加すると、第1の電極から第1の有機膜に電子が注入され、第2の電極から第2の有機膜に正孔が注入され、これらの注入された電子および正孔は、第1、第2の有機膜の接合界面、または第1、第2の有機膜に挟まれた有機膜中に蓄積されて電気二重層を形成する。バイアス電圧があるしきい値を越えると、第1の有機膜から第2の有機膜に電子がトンネル注入され、第2の有機膜が発光層である場合にはこの第2の有機膜内で電子と正孔が再結合して発光する。またバイアス電圧が他のしきい値を越えると、第2の有機膜から第1の有機膜に正孔がトンネル注入され、第1の有機膜が発光層である場合には、第1の有機膜内で電子と正孔が再結合して発光する。

【0022】さらに本発明の第2、第3のEL素子では、電極に接する第1、第2の有機膜の少なくとも一方には不純物がドープされて、n型またはp型半導体の性質が付与される。これにより、キャリア注入層として働く有機膜の抵抗が減少し、素子に電圧を印加したときの電圧降下が小さくなる。したがって駆動電圧を下げて高い発光効率を得ることができる。またキャリア注入層として働く有機膜の抵抗の減少は、素子動作時に発生するジュール熱を低下させ、素子の寿命を長いものとする。

【0023】また本発明の第4、第5のEL素子では、零バイアス状態において電荷移動錯体からなる電気二重層が形成されることに基づいて、素子内に電界が生じ

る。これにより、電子または正孔を電気二重層を通してトンネル注入するに必要なバイアス電圧のしきい値が下がられ、低い動作電圧で発光させることができる。したがって発光効率が改善され、また寿命も長いものとなる。

【0024】

【実施例】図1は、第1の実施例の有機EL素子の断面構造を示す。このEL素子は、ガラス基板1上に、後述するように、真空蒸着法、真空昇華法等によって順次膜形成して得られる。上部の第1の電極（M1）6と下部の第2の電極（M2）2の間に、三層の有機膜が挟まれている。すなわち第1の電極6に接して第1の有機膜（O1）5が設けられ、第2の電極2に接して第2の有機膜（O2）3が設けられ、これら第1、第2の有機膜5、3の間に発光層となる第3の有機膜（O3）4が挟まれている。第2の電極2はこの実施例ではガラス基板1に形成されたITO等の透明電極である。このEL素子の光は基板1側から取出される。

【0025】図2は、このEL素子を構成する各層がそれぞれ独立した状態でのバンド図を示す。第1の有機膜（O1）5の伝導帯レベルをE_{c1}、フェルミレベルをE_{f1}、価電子帯レベルをE_{v1}とし、第2の有機膜（O2）3の伝導帯レベルをE_{c2}、フェルミレベルをE_{f2}、価電子帯レベルをE_{v2}とし、第3の有機膜（O3）6の伝導帯レベルをE_{c3}、フェルミレベルをE_{f3}、価電子帯レベルをE_{v3}としたとき、図示のように、

$$E_{c3} > E_{c1} > E_{c2}$$

$$E_{v1} > E_{v2} > E_{v3}$$

【0026】なる材料が選ばれている。第1の有機膜（O1）5は、ドナー性不純物がドープされて、熱励起によって多数の電子が内部に発生したn型半導体となっている。第2の有機膜（O2）3はアクセプタ性不純物がドープされて、熱励起によって多数の正孔が内部に発生したp型半導体となっている。これら第1の有機膜5および第2の有機膜3の不純物濃度は、10¹⁸～10¹⁹/cm³である。また第1の電極（M1）6は、仕事関数E_{w1}が、

$$E_{w1} - E_{c1} \leq 0.5 \text{ [eV]}$$

を満たす。つまり第1の電極6は、第1の有機膜5に対して電子を注入しやすい関係に選ばれている。第2の電極（M2）2は、仕事関数E_{w2}が、

$$E_{w2} - E_{c2} \leq 0.5 \text{ [eV]}$$

を満たす。つまり第2の電極2は、第2の有機膜3に対して正孔を注入しやすい関係に選ばれている。

【0027】図3(a) (b) を用いてこの実施例のEL素子の動作を説明する。図3(a)は、この実施例のEL素子の熱平衡状態でのバンド図である。熱平衡状態では素子の系のフェルミレベルが一致する。したがって図2に示す電極の仕事関数および各有機膜のエネルギーレベルの大小関係から、図3(a)に示すように、第1の電極6

と第1の有機膜5の間は、第1の電極6から第1の有機膜5に電子が注入されやすい接合が形成される。第2の電極2と第2の有機膜3の間は、第2の電極2から第2の有機膜3に正孔が注入されやすい接合が形成される。そして第1の有機膜5と第2の有機膜3の間には、これらよりバンドギャップの小さい第3の有機膜4が挟まれた構成となる。この状態では、第1の有機膜5および第2の有機膜3は空乏化している。

【0028】図3(b)は、この実施例のEL素子において、第2の電極2に、第1の電極6に対して正のあるバイアス電圧Vを印加したときの素子のバンド図である。第1の有機膜5から第3の有機膜4に電子が注入され、第2の有機膜3から第3の有機膜4には正孔が注入される。これらの注入された電子および正孔は、電子、正孔に対して共に電位の井戸となっている第3の有機膜4に閉込められる。この第3の有機膜4内に閉込められた電子および正孔が互いに再結合する事によって、発光する。第1および第2の有機膜5、3は第3の有機膜4に比べてバンドギャップが大きいから、第3の有機膜4で発した光は第1、第2の有機膜5、3で再吸収されることなく、外部に取り出される。

【0029】もし、第1の有機膜5に上述のような不純物がドープされていないとすると、第1の電極6から第1の有機膜5に電子を注入するために、 $E_{\text{v1}} - E_{\text{c1}}$ に相当する電圧を必要とする。さらに、第1の有機膜5に注入された電子をその有機膜5内を移動させるにも、ある電圧を必要とする。同様に第2の有機膜3に上述のような不純物がドープされていないとすると、第2の電極2から第2の有機膜3に正孔を注入するためには、 $E_{\text{v2}} - E_{\text{c2}}$ に相当する電圧を必要とする。さらに、第2の有機膜3に注入された正孔を移動させるためにもある電圧を必要とする。この実施例では、第1の有機膜5、第2の有機膜3はそれぞれ、抵抗の低いn型半導体、p型半導体になっているから、それ程高い駆動電圧を用いることなく、高輝度の発光が得られる。

【0030】この実施例のEL素子におけるような各接合面でのエネルギーレベルの大小関係を満足した材料を選択するに当たっては、そのエネルギーレベルの大小関係を測定する方法が必要である。これは、次に説明するような本発明者等が発見した方法を用いればよい。

【0031】図21に示すように、金属電極41/シリコン42/シリコン酸化膜43/有機膜44/金属電極45からなる素子を形成する。この素子に図22に示すような三角波電圧を印加し、その時の素子の変位電流を測定する。いま素子の容量をCとすれば、変位電流は、

$$I = C \cdot dV/dt$$

【0032】で表される。図21の素子において有機膜44がない場合を考えると、素子は通常知られたMOS素子である。このMOS素子の容量はシリコン酸化膜43の誘電率と膜厚によって決まる。これに対して有機膜

44がある場合には、有機膜44のフェルミレベルと金属電極45の仕事関数の大小関係によって次のような変位電流が観測される。

(a) 金属電極45の仕事関数と有機膜44のフェルミレベルが略等しい場合

【0033】この場合、金属電極45と有機膜44の接合は電子、正孔いずれに対しても高い障壁を持つ接合となる。したがって有機膜44は絶縁体とみなせるため、素子容量はシリコン酸化膜と有機膜の直列容量となり、通常のMOS素子のそれより小さい一定値を示す。したがって、図22のような三角波電圧を素子に印加したときに得られる変位電流-電圧特性は、図23に示すように電圧によらず一定の変位電流値を示す。

(b) 金属電極45の仕事関数が有機膜44のフェルミレベルより小さい場合

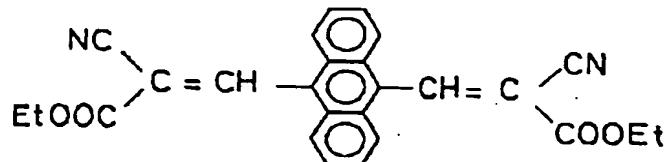
【0034】この場合、金属電極45と有機膜44の接合は、金属電極45から有機膜44に対して電子が注入されやすい接合を形成する。したがって図22の三角波電圧を素子に印加したとき、金属電極45側が負になると金属電極45から有機膜44に電子が注入され、この注入された電子は有機膜44と酸化膜43の界面に蓄積される。この状態では素子容量は酸化膜43で決まる値となる。したがって、図24に示すように、変位電流は通常のMOS素子のレベルまで増加する。印加電圧が金属電極45側が正になる極性では、有機膜44内の電子は金属電極45に流れ去り、変位電流は有機膜44が絶縁体であるとした場合の小さい値まで減少する。

(c) 金属電極45の仕事関数が有機膜44のフェルミレベルより大きい場合

【0035】この場合、金属電極45と有機膜44の接合は、金属電極45から有機膜44に対して正孔が注入されやすい接合を形成する。したがって図22の三角波電圧を素子に印加したとき、金属電極45側が正になると金属電極45から有機膜44に正孔が注入され、この注入された正孔は有機膜44と酸化膜43の界面に蓄積される。この状態では素子容量は酸化膜43で決まる値となり、図25に示すように変位電流は通常のMOS素子のレベルまで増加する。印加電圧が金属電極45側が負になる極性では、有機膜44内の正孔は金属電極45に流れ去り、変位電流は有機膜44が絶縁体であるとした場合の小さい値まで減少する。この様に図21の素子での変位電流測定を行い、それが図23～図25のいずれになるかによって、金属電極45と有機膜44の間の接合状態が分かる。

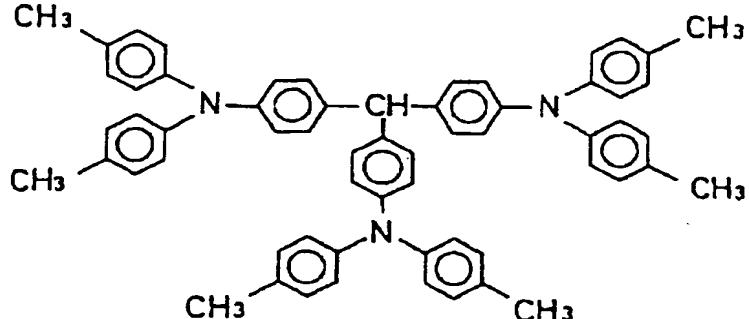
【0036】以上は、金属電極と有機膜の間の関係であるが、次に図21の素子構造における有機膜44の部分を第1、第2の有機膜の積層構造として同様の変位電流測定を行う。これにより、二つの有機膜の伝導帯レベル、フェルミレベル、価電子帯レベルの関係が明らかに

【0037】 例えば、図21の素子構造に於いて、有機膜44が二層構造であり、金属電極45に接する部分が第1の有機膜441、その下が第2の有機膜442であるとする。そして金属電極45から第1の有機膜441に電子が注入されるとする。このことは有機膜が単層の素子構造ですでに調べられている。もし、変位電流が金属電極45側が負の状態で通常のMOS素子レベルまで流れているとすれば、第1の有機膜441に注入された電子はさらに第2の有機膜442まで注入されている事になる。これにより、第2の有機膜442はその伝導帯レベルが第1の有機膜441のそれより低いことが分かる。この様なMOS素子レベルの変位電流が観測されないならば、第2の有機膜442は伝導帯レベルが第1の有機膜441のそれより高いことが分かる。価電子帯レベルについても、正孔注入を利用した同様の変位電流測



第3の有機膜4:

{0040}



【化3】

6

第2の電極2：ITO膜

【0041】を用いた。第1の有機膜5には不純物として金属カリウムを、第2の有機膜3には不純物としてクロラニルを、それぞれ $10^{17} \sim 10^{19} / \text{cm}^3$ の濃度でドープした。

【0042】この材料系が図2の条件を満すことは、先に説明した変位電流測定法によって確認されている。素子作成プロセスは次の通りである。ITO膜が形成されたガラス基板上にまず、真空昇華法（真空度 $\sim 10^{-6}$ Torr）により第2の有機膜3を20~100nm形成し、続いて同様の真空昇華法によって第3の有機膜4、第1の有機膜5を順次20~100nmずつ形成し、最後に真空蒸着法によってエルビウム膜を20~100nm形成する。なお第2の有機膜3への不純物ドープは、有機材料と一緒にクロラニル不純物を昇華することより行った。また第1の有機膜5への不純物ドープは、次のような方法によった。あらかじめ有機材料とヨウ化カリウムを所

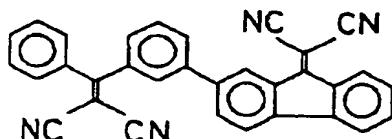
*定によって大小関係が分かる。図1の素子構造を用いた有機EL素子のより具体的な実施例を次に説明する。図1の素子において

第1の重極6：エルビウム膜

第1の有機膜5:

[0038]

〔化1〕



第2の有機膜3:

[0039]

【化2】

定量アセトニトリル溶液に溶かす。そしてこの溶液のアセトニトリルを蒸発させて、カリウムがドープされた有機結晶残渣を得る。この有機結晶残渣を用いて昇華法で膜形成する。

【0043】得られた素子にITO電極が正になるバイアスを印加すると、5Vで約12mAの電流が流れ、輝度が約1000Cd/m²の発光が見られた。発光効率は約10%であった。図1の素子構造を基本として、異なる材料系を用いた二つの実施例を次に説明する。

【0044】図4はその一つのEL素子の各層の接合前のバンド図を図2に対応させて示したものである。図2と比較して明らかにこの実施例では、第2の有機膜3と第3の有機膜4の間で、

$$E_{V2} \sim E_{V3}$$

なる条件を満し、第1の有機膜5と第3の有機膜4の間で、

$$E_{\text{f},1} > E_{\text{f},2}$$

なる条件を満たす。その他の条件は先の実施例と同様である。

【0045】図5(a) (b) はこの実施例の有機EL素子の動作説明図である。図5(a) は熱平衡状態のバンド図である。図示のようにこの実施例では、第1の有機膜5と第3の有機膜4の間で、第3の有機膜4から第1の有機膜5への電子の流れに対して、

$$\Delta E_c = E_{c1} - E_{c3}$$

なる障壁が形成される。この電子に対する障壁は、第3の有機膜4から第1の有機膜5への正孔の流れに対するに対する障壁

$$\Delta E_v = E_{v1} - E_{v3}$$

に比べると小さい。

【0046】この実施例のEL素子に順バイアスを印加した状態が図5(b)である。第1の有機膜5の電子は、第3の有機膜4との間の障壁接合部に蓄積され、第2の有機膜3の正孔は第3の有機膜4まで流れて、第1の有機膜5との間の障壁接合部に蓄積される。こうして第1の有機膜5と第3の有機膜4との間の接合部に蓄積されたキャリアは、電気二重層を形成する。この電気二重層の厚みは有機色素の分子間距離(～1nm)であるから、結果としてここには、 10^7 V/cm程度以上の大きい電界が形成される。この強電界によって、第1の有機膜5内の電子は第3の有機膜4にトンネル注入され、第3の有機膜4内で発光再結合する。図6は別の素子の接合前の各層のバンド図である。この実施例の場合には、図に示すように、第2の有機膜3と第3の有機膜4の間で、

$$E_{c1} \sim E_{c3}$$

$$E_{v1} < E_{v3}$$

なる条件に設定されている。その他の条件は、図2と同様である。

【0047】図7(a) (b) はこの実施例の有機EL素子の動作説明図である。図7(a) は熱平衡状態でのバンド図である。図示のようにこの実施例では、第2の有機膜3と第3の有機膜4の間で、第3の有機膜4から第2の有機膜3への正孔の流れに対して障壁

$$\Delta E_v = E_{v3} - E_{v2}$$

が形成される。この正孔に対する障壁は、第3の有機膜4から第2の有機膜3への電子の流れに対する障壁

$$\Delta E_c = E_{c3} - E_{c2}$$

【0048】に比べると小さい。この実施例のEL素子に順バイアスを印加した状態が、図7(b) である。第1の有機膜5から第3の有機膜4に注入された電子は第2の有機膜3との間の障壁接合部に蓄積される。第2の有機膜3の正孔は、第3の有機膜4との間の障壁接合部に蓄積される。こうして第2の有機膜3と第3の有機膜4との間の接合部に蓄積されたキャリアは、電気二重層を形成する。そしてバイアス電圧がある値を越えると、第2の有機膜3内の正孔は第3の有機膜4にトンネル注入され、第3の有機膜4内で発光再結合する。これらの実施

例によっても、第3の有機膜には多数のキャリアが閉じ込められる結果、効率の高い発光が得られる。以上は、有機膜三層構造のEL素子であった。次に有機膜二層構造のEL素子の具体的な実施例を説明する。

【0049】図8は、有機膜二層構造の実施例のEL素子断面構造を示す。この素子は、上から見て、第1の電極(M1) 15、第1の有機膜(O1) 14、第2の有機膜(O2) 13および第2の電極(M2) 12により構成されている。第2の電極2は、この実施例でもガラス基板11に形成されたITO等の透明電極であって、光は基板11側から取出される。透明電極として化合物半導体を用いてもよい。この素子の製造プロセスは、先の実施例と同様である。

【0050】図9は、この実施例のEL素子を構成する各層がそれぞれ独立した状態でのバンド図を示す。ここでは、第1の有機膜14が不純物がドープされない発光層であって、第2の有機膜13にアクセプタ性不純物がドープされた場合を示している。第1の有機膜14の伝導帯レベルを E_{c1} 、フェルミレベルを E_f 、価電子帯レベルを E_{v1} 、第2の有機膜3の伝導帯レベルを E_{c2} 、フェルミレベルを E_f 、価電子帯レベルを E_{v2} としたとき、図示のように、 $E_{v1} > E_{v2}$ 、 $E_{c1} > E_{c2}$ なる材料が選ばれている。発光層である第1の有機膜14は、フェルミレベル E_f が禁制帯幅のほぼ中央にある。第2の有機膜13には、電子親和力 E_A が

$$E_{v2} - E_A \leq 1 \text{ [eV]}$$

【0051】であるようなアクセプタ性不純物が、濃度 $10^{18} / \text{cm}^3$ となるようにドープされている。これにより、第2の有機膜13のフェルミレベル E_f は価電子帯レベル E_{v2} の近くまでに接近する。つまり、第2の有機膜13は、室温である程度の量、正孔が励起された状態となる。第1の電極15は、仕事関数 E_{v1} が、 $E_{v1} - E_{c1} \leq 0.5 \text{ [eV]}$ なる条件を満足しており、第1の有機膜14に対して電子を注入しやすい関係に選ばれている。第2の電極12は、仕事関数 E_{v2} が、 $E_{v2} - E_{c2} \leq 0.5 \text{ [eV]}$ なる条件を満足しており、第2の有機膜13に対して正孔を注入しやすい関係に選ばれている。

【0052】図10は、これらの各層が接合されたEL素子の熱平衡状態でのバンド図である。熱平衡状態では系のフェルミレベルが一致する。したがって図9に示す電極の仕事関数および有機膜の各エネルギーレベルの大小関係から、図10に示すように、第1の電極15と第1の有機膜14の間は第1の電極15から電子が注入しやすい接合が形成される。第2の電極12と第2の有機膜13の間は第2の電極12から正孔が注入しやすい接合が形成される。第1の有機膜14と第2の有機膜13の間には、伝導帯に $\Delta E_c = E_{c1} - E_{c2}$ なる障壁が形成され、価電子帯には $\Delta E_v = E_{v1} - E_{v2}$ なる障壁が形成される。これらの伝導帯と価電子帯の障壁には、

$$50 \quad \Delta E_v < \Delta E_c$$

なる関係がある。

【0053】この実施例の発光素子の動作原理を、図11(a) (b) を用いて説明する。図11(a) は、第1の電極15に対して第2の電極12に正のバイアス電圧V1を印加したときの素子のバンド図である。この場合印加電圧の大部分は、絶縁性の第1の有機膜14にかかる。したがって第1の電極15からは第1の有機膜14に電子が注入される。第2の有機膜13のキャリアである正孔は、第1、第2の有機膜13、14の障壁接合界面に集まる。これにより、第1の有機膜14と第2の有機膜13の界面に電気二重層が形成される。図11(b) に示すようにバイアス電圧があるしきい値を越えてV2になると、電気二重層を形成する電子、正孔のうち、正孔が先に第2の有機膜13から第1の有機膜14にトンネル注入される。正孔に対する障壁が電子に対する障壁より高さが低いからである。第2の有機膜13から第1の有機膜14に注入された正孔は、第1の有機膜14内で多数キャリアである電子と再結合し、これにより第1の波長λ1の発光が得られる。

【0054】図12は、図8の構造において、第1の有機膜14にはドナー性不純物をドープし、第2の有機膜13は不純物をドープしない発光層とした実施例のEL素子について、各層の接合前のバンド図を図9に対応させて示している。ここで、各有機膜材料は、

$$E_{c1} - E_{c2} < E_{v1} - E_{v2}$$

なる関係を満たすように選ばれている。第1の有機膜14には、イオン化エネルギーI₁が

$$I_1 - E_{c1} \leq 1 \text{ [eV]}$$

【0055】あるようなドナー性不純物が、濃度10¹⁸/cm³となるようにドープされている。これにより第1の有機膜14は、フェルミレベルE₁が伝導帯レベルE_{c1}に近くなっている。また上の実施例と同様に、第1の電極15は第1の有機膜14に対して電子を注入しやすく、第2の電極12は第2の有機膜13に正孔を注入しやすい関係に選ばれている。

【0056】図13(a) (b) を用いてこの実施例のEL素子の発光動作を説明する。第2の電極12が第1の電極15に対して正となるバイアス電圧V1を与えると、この実施例の場合は第2の有機膜13が絶縁性であるため、図13(a) に示すように、そのほとんどは第2の有機膜13にかかる。第2の電極12から第2の有機膜13に注入された正孔は、第1の有機膜14との障壁界面部まで運ばれる。これにより、第1の有機膜14と第2の有機膜13の間に電気二重層が形成される。第1の有機膜14の電子はやはり第2の有機膜13との障壁界面に集められる。印加電圧があるしきい値を越えて、V2になると、図13(b) に示すように、第1の有機膜14の電子が障壁をトンネリングして第2の有機膜13に注入される。そして、第2の有機膜13内で発光再結合して、第2の有機膜13で決まる波長λ2の発光が生じ

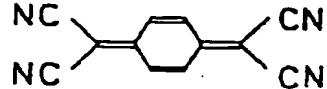
る。以上に説明した有機膜二層構造のEL素子のより具体的な実施例を次に説明する。図8の素子において、

第1の電極15：エルビウム膜

第1の有機膜14：

【0057】

【化4】



10 第2の有機膜13：

【0058】

【化5】



第2の電極12：ITO膜を用いた。

【0059】この材料系が図9の条件を満し、かつE_{v1} - E_{v2} < E_{c1} - E_{c2}なる条件を満すことは、先に説明した変位電流測定法によって確認されている。素子作成プロセスは次の通りである。ITO膜が形成されたガラス基板上に、まず、真空昇華法（真空度～10⁻⁶ Torr）によって有機膜材料と不純物としてのDDQを同時に昇華して、第2の有機膜を100nm形成した。第2の有機膜の不純物濃度は分析の結果、約10¹⁸/cm³であった。

この上に同様に真空昇華法によって第1の有機膜を100nm形成し、最後に真空蒸着法によってエルビウム膜を100nm形成する。

【0060】得られた素子にITO電極が正になるバイアスを印加すると、3Vで5mAの電流が流れ、輝度5000 Cd/m²の橙色発光が見られた。これは、第1の有機膜での発光である。次に図8の素子において、

第1の電極15：エルビウム膜

第1の有機膜：ビス（ジシアノ-9-フルオレノニル）エタン

第2の有機膜：ビビレニル

第2の電極：ITO膜

を用いた素子を作った。第1の有機膜には不純物として、金属ナトリウムをドープした。得られた素子が図12の条件を満たすことは、変位電流測定法により確認された。素子形成プロセスは、上述の実施例と同様である。

【0061】この素子にバイアスを印加したところ、5Vで約5mAの電流が流れ、輝度10000 Cd/m²の青色発光が認められた。これは、第2の有機膜での発光である。次に、電荷移動錯体とトンネル注入を利用して低電圧動作を可能とした有機EL素子の実施例を説明する。

【0062】図14は、その様な実施例の有機EL素子である。この素子は、上から見て、第1の電極（M1）27、第1の有機膜（O1）26、第3の有機膜（O3）

) 25、第4の有機膜(O4)24、第2の有機膜(O2)23、および第2の電極(M2)22により構成されている。第2の電極22は、この実施例でもガラス基板21に形成されたITO等の透明電極であって、光は基板21側から取出される。透明電極として化合物半導体を用いてもよい。この素子の製造プロセスは、先の実施例と同様である。

【0063】ここで第1、第2の有機膜26、23の少なくとも一方が発光層である。第3の有機膜25と第4の有機膜24は単分子層から10分子層程度の薄いものとする。第3の有機膜25を構成する分子と第4の有機膜24を構成する分子は、電子が移動した所謂電荷移動錯体を構成する関係にある。この電荷移動錯体を構成するための電荷移動度は、第3の有機膜25の電子親和力と第4の有機膜のイオン化ポテンシャルの差が小さい程大きくなるが、一般に1分子当たり0.1~0.9の範囲にある。このとき電荷密度は、 $10^{13} \sim 10^{14} / \text{cm}^2$ になる。これは、電子と正孔が界面を通してトンネル注入するに十分な電界強度が界面に発生していることを意味する。このため、零バイアス状態で第3の有機膜25と第4の有機膜24の間に電気二重層が形成される。

【0064】図15は、この実施例のEL素子を構成する各層がそれぞれ独立した状態でのバンド図を示す。第1、第2の電極27、22の仕事関数をそれぞれ E_{w1} 、 E_{w2} とし、第1の有機膜26の価電子帯レベル、フェルミレベル、伝導帯レベルをそれぞれ E_{v1} 、 E_{f1} 、 E_{c1} とし、第2の有機膜23の価電子帯レベル、フェルミレベル、伝導帯レベルをそれぞれ E_{v2} 、 E_{f2} 、 E_{c2} として、 $E_{\text{c1}} > E_{\text{c2}}$

$$E_{\text{v1}} > E_{\text{v2}}$$

なる材料が選ばれている。

【0065】また第1の電極27は、仕事関数 E_{w1} が $E_{\text{v1}} - E_{\text{c1}} \leq 0.5 \text{ [eV]}$ なる条件を満足しており、第1の有機膜26に対して電子を注入しやすい関係に選ばれている。第2の電極22は、仕事関数 E_{w2} が $E_{\text{v2}} - E_{\text{c2}} \leq 0.5 \text{ [eV]}$ なる条件を満足しており、第2の有機膜23に対して正孔を注入しやすい関係に選ばれている。

【0066】第3の有機膜25の価電子帯レベル、フェルミレベル、伝導帯レベルをそれぞれ E_{v3} 、 E_{f3} 、 E_{c3} とし、第4の有機膜24の価電子帯レベル、フェルミレベル、伝導帯レベルをそれぞれ E_{v4} 、 E_{f4} 、 E_{c4} として、 $E_{\text{c1}} < E_{\text{c3}}$

$$E_{\text{v4}} < E_{\text{v3}}$$

なる材料が選ばれている。

【0067】図16を用いてこのEL素子の動作を説明する。図16(a)は、このEL素子の零バイアス時のバンド図である。第4の有機膜24から第3の有機膜25に電子が移動して、電荷移動錯体が形成される。第2の

電極22に第1の電極27に対して正の電圧を印加すると、図16(b)に示すように、第1の電極27から第1の有機膜26に電子が注入され、この注入された電子が第3、第4の有機膜25、24が形成する電気二重層をトンネリングして第2の有機膜23に注入され、第2の有機膜23内で正孔と再結合して発光する。或いは第2の電極22からは第2の有機膜23に正孔が注入され、この正孔が第3、第4の有機膜25、24が形成する電気二重層をトンネリングして第1の有機膜26に注入され、発光再結合する。

【0068】この実施例によると、零バイアスでの電荷移動錯体の形成とバイアス印加によるキャリアのトンネル注入を利用することによって、比較的低い駆動電圧での発光動作が可能である。

【0069】図17はさらに別の実施例のEL素子である。この素子は、上から見て、第1の電極(M1)36、第1の有機膜(O1)35、第3の有機膜(O3)34、第2の有機膜(O2)33、および第2の電極(M2)32により構成されている。第2の電極32

20 は、この実施例でもガラス基板31に形成されたITO等の透明電極である。図16と異なり、発光層となる第1、第2の有機膜に挟まれる有機膜が一層になっている。この実施例では、第2の有機膜33を構成する分子が第3の有機膜24を構成する分子と電荷移動錯体を構成するために、第4の有機膜が省略されている。

【0070】図18はこの実施例のEL素子の接合前のバンド図である。第1、第2の有機膜35、33の関係と、これらと第1、第2の電極36、32の関係は、先の実施例と同様である。

30 【0071】第1の有機膜35と第3の有機膜34の間で、 $E_{\text{c1}} < E_{\text{c3}}$ なる関係にあることも、先の実施例と同様である。そして第3の有機膜34と第2の有機膜33の間で、 $E_{\text{v2}} - E_{\text{c2}}$ が小さい値に選ばれている。

【0072】図19(a)は、この実施例の素子の零バイアス時の接合状態を示すバンド図である。第3の有機膜34と第2の有機膜33の界面に電気二重層が形成される。これに、第2の電極32側が正となるバイアスを印加すると、図19(b)に示すように、第1の電極36から第1の有機膜35に電子が注入され、この注入された電子が第3の有機膜34と第2の有機膜33が作る電気二重層を通して第2の有機膜33にトンネル注入され、第2の有機膜33内にある正孔と再結合して発光する。或いは第2の電極32からは第2の有機膜33に正孔が注入され、この正孔が第2の有機膜33と第3の有機膜34が作る電気二重層を通して第1の有機膜35にトンネル注入され、ここで発光再結合する。したがってこの実施例のEL素子も、先の実施例のEL素子と同様の原理で低電圧動作ができる。

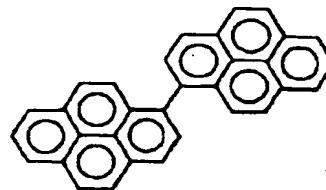
【0073】なお図17の素子構造で、第1の有機膜35と第3の有機膜34の間に電気二重層が形成される材

料関係を選んでもよい。その場合の接合前の各部のバンド図を示すと、図18に対して図20のようになる。第1、第2の有機膜35、33と、これらに対する第1、第2の電極36、32の関係は同じであるが、第3の有機膜34は、第2の有機膜33との間で、 $E_{V1} < E_{V2}$ を満たすように材料が選ばれている。このとき、第1の有機膜35と第3の有機膜34の間では、 $E_{V1} - E_{C1}$ が比較的小さい値になっている。

【0074】この様な材料関係に設定すれば、零バイアス状態で第1の有機膜35と第3の有機膜34の間に電気二重層が形成され、バイアスを印加するとこの電気二重層を通してトンネル注入、発光再結合が生じる。次に、図14および図17のEL素子のより具体的な実施例を説明する。図14の素子において、

第1の電極27：サマリウム膜

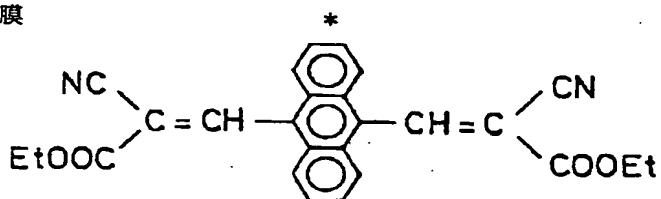
*第1の有機膜26：テトラシアノビアントラキノジメタン
【0075】
【化6】



第3の有機膜25：テトラシアノキノジメタン (TCNQ)

【0076】

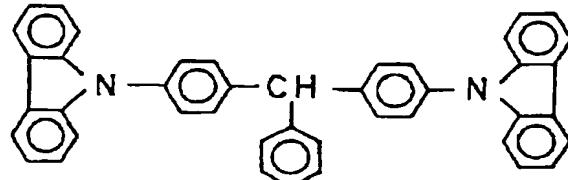
【化7】



第4の有機膜24：テトラチアフルバレン (TTF)

【0077】

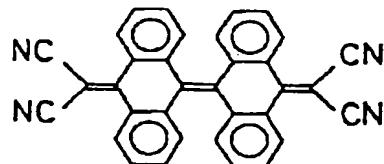
【化8】



第2の有機膜23：ビビレニル

【0078】

【化9】



第1の電極22：ITO膜を用いた。

【0079】この材料系が図15の条件を満すことは、先に説明した変位電流測定法によって確認されている。第3の有機膜と第4の有機膜の間が電荷移動状態になっていることは、赤外分光スペクトル解析を行い、第3の有機膜の構成分子であるTCNQのC=N基の振動吸収の位置 (2220 cm^{-1}) が、高周波側に僅かに (15 cm^{-1} 程度) シフトしていることにより、確認された。このときの電荷移動度は1分子当たり0.3である。

【0080】素子作成プロセスは次の通りである。スパッタ法によりITO膜 (シート抵抗 $10\Omega/\text{cm}^2$) が形

成されたガラス基板上に、まず真空昇華法 (真圧度 $\sim 10^{-6}\text{ Torr}$) によって第2の有機膜を 100 nm 形成し、この上に同様に真空昇華法により第4の有機膜を 2 nm 、第3の有機膜を 2 nm 、さらに第1の有機膜を 100 nm 形成する。最後に真空蒸着法によってサマリウム膜を 100 nm 形成する。得られた素子にITO電極が正になるバイアスを印加すると、 3 V で 10 mA/cm^2 の電流が流れ、輝度 1000 Cd/cm^2 の発光が得られた。

30 【0081】ちなみに、第3の有機膜と第4の有機膜がない他、実施例と同様の条件で形成したEL素子は、同程度の輝度を得るために 10 V のバイアス電圧を必要とした。次に図17の素子において、

第1の電極36：サマリウム膜

第1の有機膜35：テトラシアノビアントラキノジメタン

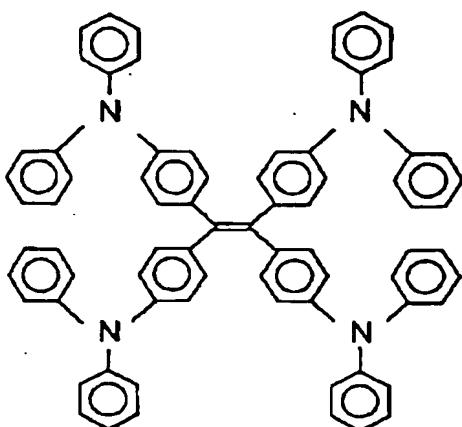
第3の有機膜34：テトラシアノキノジメタン (TCNQ)

第2の有機膜33：テトラキス (ジフェニルアニリノ)

40 エチレン

【0082】

【化10】



第1の電極32:ITO膜を用いた。

【0083】この材料系が図18の条件を満すことは、先に説明した変位電流測定法によって確認されている。第3の有機膜と第2の有機膜の間が電荷移動状態になっていることは、赤外分光スペクトル解析を行い、第3の有機膜の構成分子であるTCNQのC=N基の振動吸収の位置(2220cm^{-1})が、高周波側に僅かに(10cm^{-1} 程度)シフトしていることにより、確認された。このときの電荷移動度は1分子当たり0.2である。素子作成プロセスは上の実施例と同様であり、第3の有機膜は2nmとした。得られた素子にITO電極が正になるバイアスを印加すると、5Vで $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、輝度 $1000\text{Cd}/\text{cm}^2$ の発光が得られた。

【0084】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、有機膜二層構造ないし有機膜四層構造の組み合わせにおいて、キャリア閉込めが行われ、或いは電気二重層が形成されるように電気的性質を選ぶことにより、低い駆動電圧で高い発光効率が得られるEL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例の有機EL素子を示す断面図。

【図2】同実施例のEL素子の各層の接合前の電気的特性を示すバンド図。

【図3】同実施例のEL素子の熱平衡状態およびバイアス状態のバンド図。

【図4】本発明の第2の実施例による有機EL素子の各層の接合前の電気的特性を示すバンド図。

【図5】同実施例のEL素子の熱平衡状態およびバイアス状態のバンド図。

【図6】本発明の第3の実施例による有機EL発光素子の各層の接合前の電気的特性を示すバンド図。

【図7】同実施例のEL素子の熱平衡状態およびバイアス状態のバンド図。

【図8】本発明の第4の実施例による有機EL素子を示す断面図。

【図9】同実施例のEL素子の各層の接合前の電気的特性を示すバンド図。

【図10】同実施例のEL素子の熱平衡状態のバンド図。

【図11】同実施例のEL素子の小さいバイアス状態および大きいバイアス状態のバンド図。

【図12】本発明の第5の実施例による有機EL素子の各層の接合前の電気的特性を示すバンド図。

【図13】同実施例のEL素子の小さいバイアス状態および大きいバイアス状態のバンド図。

【図14】本発明の第5の実施例による有機EL素子を示す断面図。

【図15】同実施例のEL素子の各層の接合前の電気的特性を示すバンド図。

【図16】同実施例のEL素子の動作を説明するためのバンド図。

【図17】本発明の第6の実施例による有機EL素子を示す断面図。

【図18】同実施例のEL素子の各層の接合前の電気的特性を示すバンド図。

【図19】同実施例のEL素子の動作を説明するためのバンド図。

【図20】図17に示す素子構造の別のEL素子の各層の接合前の電気的特性を示すバンド図。

【図21】本発明において用いる材料特性を知るための変位電流測定法を説明するための図。

【図22】その方法における印加電圧波形を示す図。

【図23】有機膜がない場合の変位電流-電圧特性を示す図。

【図24】本発明のEL素子の変位電流-電圧特性の一例を示す図。

【図25】他の変位電流-電圧特性を示す図。

【符号の説明】

1, 11, 21, 31…ガラス基板、

2, 12, 22, 32…第2の電極、

6, 15, 27, 36…第1の電極、

3…第2の有機膜、

4…第3の有機膜、

5…第1の有機膜、

13…第2の有機膜、

14…第1の有機膜、

23…第1の有機膜、

24…第4の有機膜、

25…第3の有機膜、

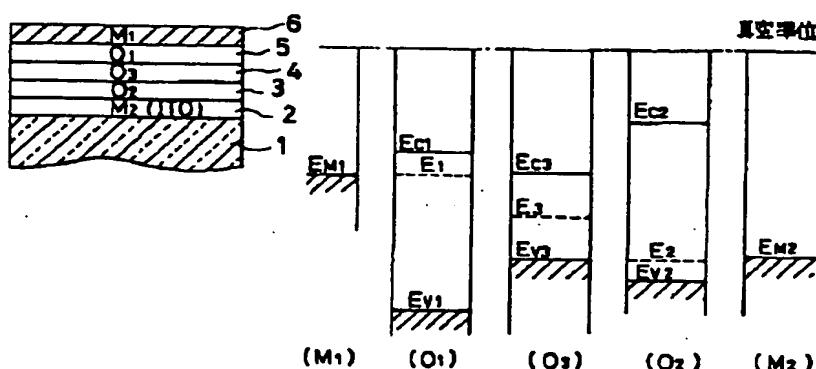
26…第1の有機膜、

33…第2の有機膜、

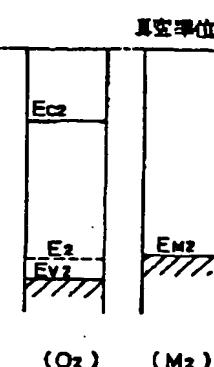
34…第3の有機膜、

35…第1の有機膜。

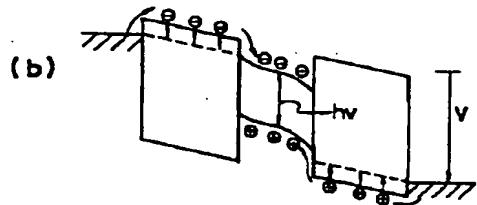
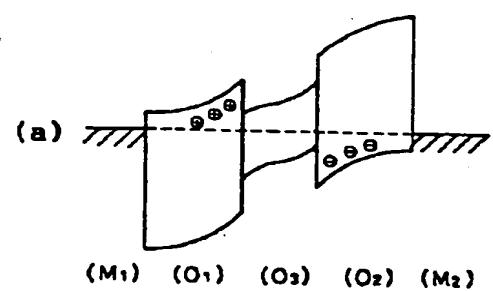
【図1】



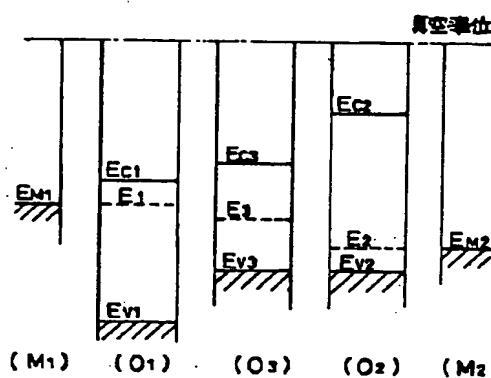
【図2】



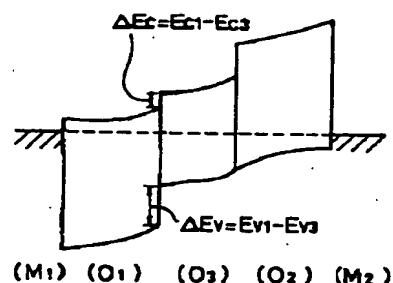
【図3】



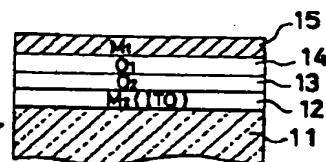
【図4】



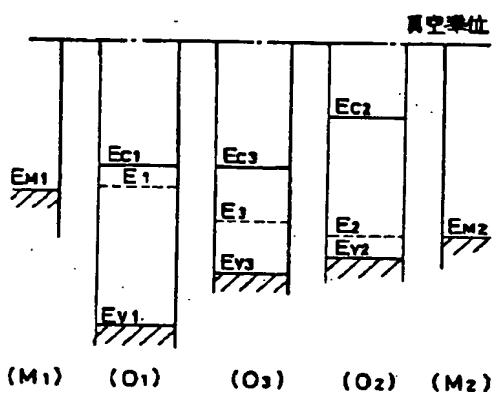
【図5】



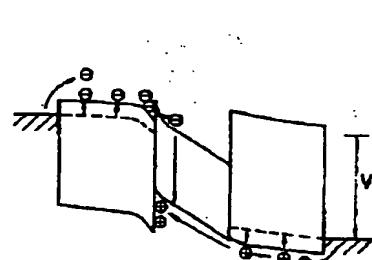
【図8】



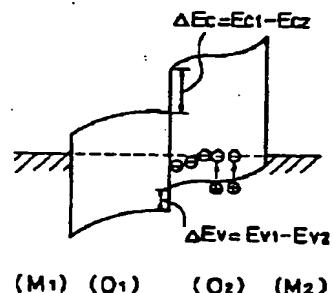
【図6】



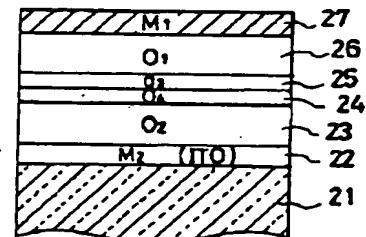
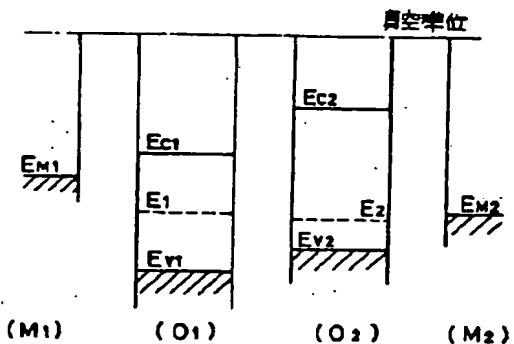
【図9】



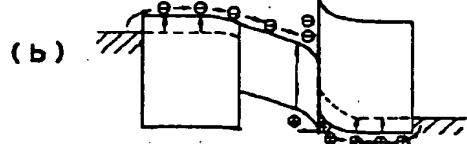
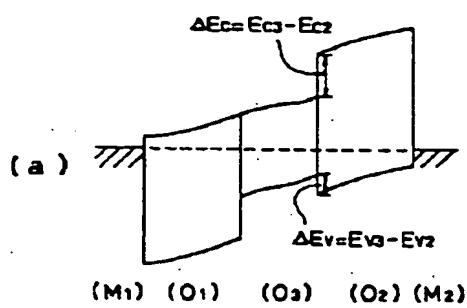
【図10】



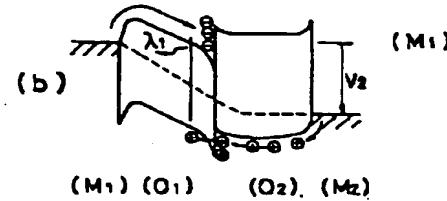
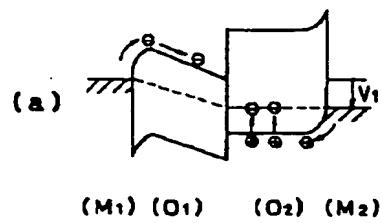
【図14】



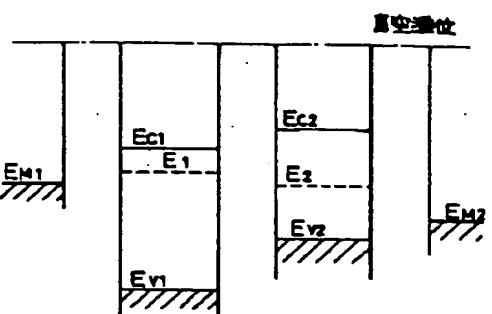
【図 7】



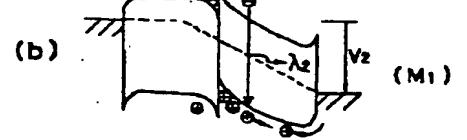
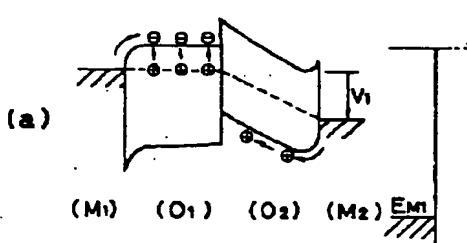
【図 11】



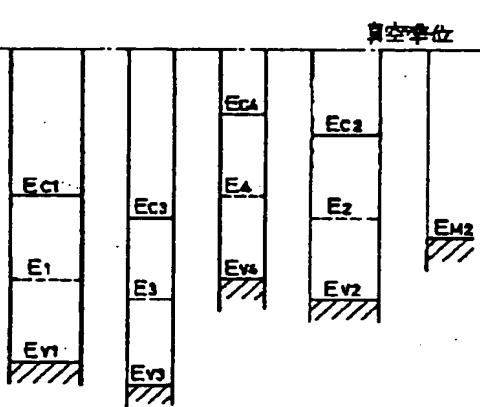
【図 12】



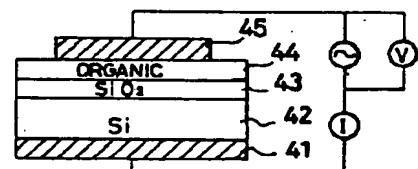
【図 13】



【図 15】

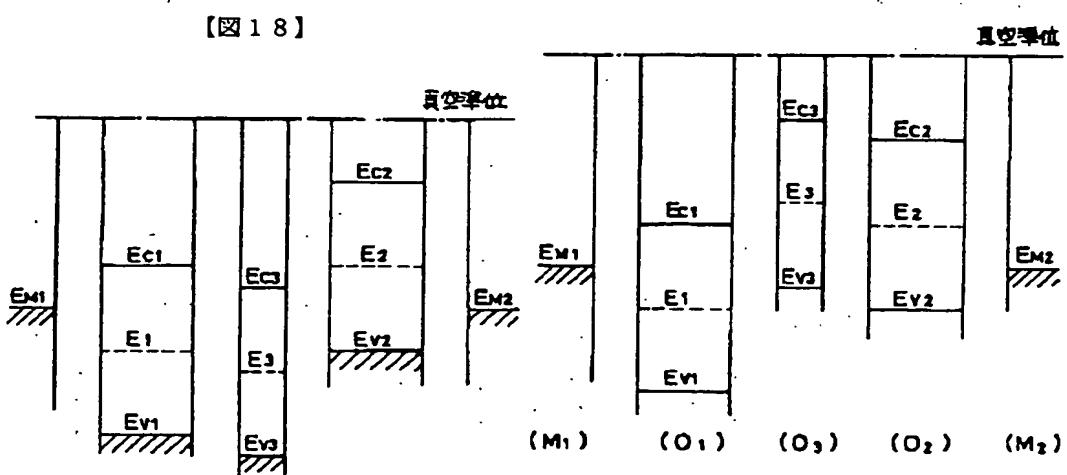


【図 21】

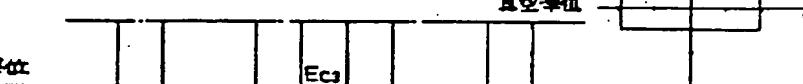


【図 23】

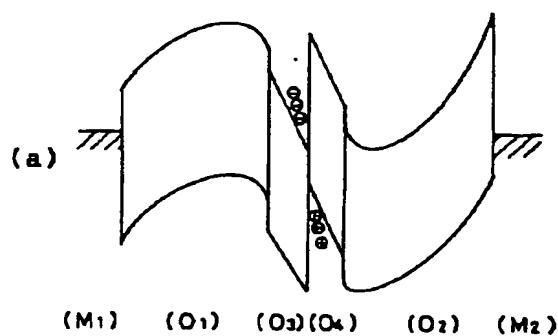
【図 20】



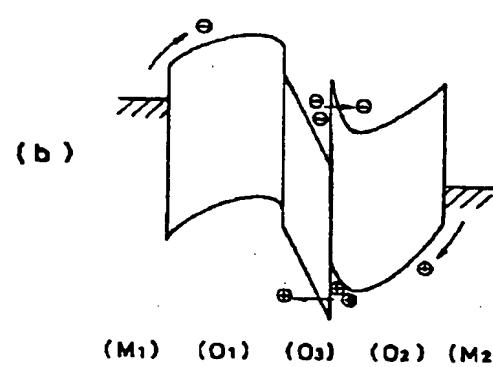
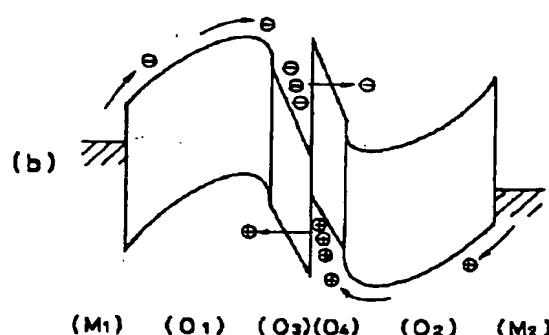
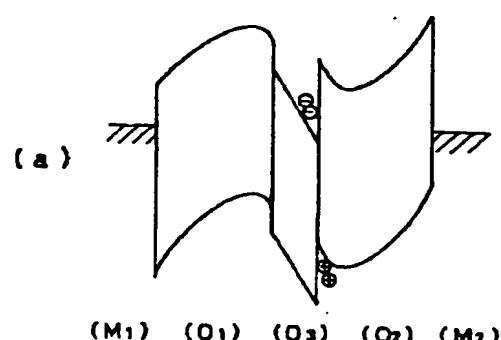
【図 18】



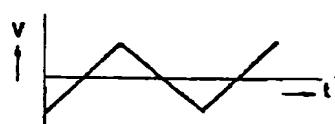
【図16】



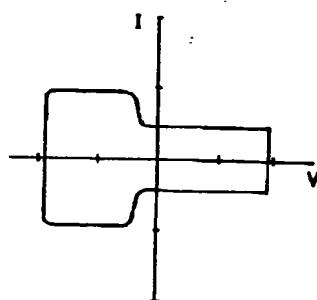
【図19】



【図22】



【図24】



【図25】

